



FUNCIONALIZACIÓN DE UN COMPOSITO DE SiO_2 -C PARA SU UTILIZACIÓN COMO SOPORTE CATALÍTICO

Federico Perez¹, Martin Gatti¹, Gerardo Santori¹, Francisco Pompeo¹, Nora Nichio^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) y Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNLP-CONICET), 47 N°. 257, 1900 La Plata, Argentina - Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 esq. 47, La Plata

*Corresponding Author: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Received February 27th, 2017. Accepted in final form May 24th, 2017.

Resumen

En el presente trabajo se estudió el proceso de funcionalización de un composito mesoporoso de SiO_2 -C utilizando ácido nítrico como agente oxidante y diferentes condiciones de temperatura (80-100°C), concentración de ácido (30-90% p/p) y tiempo de funcionalización (2-6 h). Aumentar la acidez superficial resulta de interés cuando los materiales se utilizan como soportes catalíticos. Aumentar los sitios activos por la presencia de grupos oxigenados favorece la interacción del precursor metálico y el soporte, y son claves en el diseño de catalizadores bifuncionales. Los resultados muestran que condiciones de 100°C, con una concentración 60% en peso de ácido y un tiempo de 2 h, provocan una pérdida significativa de la superficie específica debido a la gasificación del carbón y colapso de microporos. Se determinó que el tratamiento de funcionalización del composito sílice-carbón a 80°C durante 2 h utilizando una solución de HNO_3 al 60% en peso, resulta efectivo para proporcionar mayor acidez superficial sin pérdida de superficie específica y con grupos oxigenados superficiales que otorgan acidez tipo Lewis.

Abstract

In the present contribution the functionalization of a mesoporous SiO_2 -C composite was studied. Nitric acid was used as an oxidizing agent and different conditions of temperature (80-100°C), acid concentration (30-90% w/w) and functionalization time (2-6 h) were studied. It is interesting to increase the surface acidity when the materials are used as catalytic supports. Increasing the active sites by the presence of oxygenated groups favors the interaction of the metal precursor and the support and therefore is key factor in the design of bifunctional catalysts. Results show that severe conditions at 100°C employing 60 %wt. of nitric acid during 2 h promote a significant decrease in specific surface area of the material due to an excessive gasification of the support that leads to a collapse in its microporous structure. It was determined that the functionalization treatment of the silica-carbon composite at 80°C for 2 h using a solution of 60 %wt. of nitric acid is effective to provide higher surface acidity without loss of specific surface area and with surface oxygenating groups generating Lewis acidity.

Palabras claves: composito sílice-carbón, funcionalización, acidez Lewis.

Keywords: functionalized silica carbon composite, Lewis acidity.

1. Introducción

En los últimos años la conversión catalítica de materias primas provenientes de la biomasa en productos químicos y/o componentes de combustible ha recibido una atención significativa [1-3].

La biomasa constituye una fuente renovable de hidrocarburos oxigenados [3], que puede dar origen a una amplia gama de productos químicos a través de procesos limpios y sostenibles en el tiempo. Debido a que las corrientes de biomasa contienen gran cantidad de agua, resulta un desafío el desarrollo de catalizadores que, además de contar con propiedades ácidas adecuadas, sean estables frente a las severas condiciones hidrotérmicas de las reacciones. Se han estudiado una gran variedad de catalizadores metálicos soportados en óxidos como γ -Al₂O₃ [4], δ y θ -Al₂O₃ [5,6] y sistemas más complejos de SiO₂-Al₂O₃ [7]. Muchos de estos soportes sufren profundos cambios en su estructura por el contacto con el medio acuoso de reacción, lo que limita su utilización. Los materiales de base carbonosa resultan ser soportes más atractivos para estas aplicaciones debido a las propiedades hidrofóbicas del carbón [8].

En un trabajo previo hemos desarrollado un composito de SiO₂-C que presenta buenas propiedades como soporte, con elevada superficie específica BET, mesoporosidad y alta estabilidad frente a tratamientos en agua caliente a 250°C durante 24 h [9]. Sin embargo, este material presenta baja acidez superficial. Aumentar la acidez superficial resulta de interés cuando los materiales se utilizan como soportes catalíticos. Aumentar los sitios activos por la presencia de grupos oxigenados favorece la interacción del precursor metálico y el soporte, y son claves en el diseño de catalizadores bifuncionales.

Una forma de mejorar las propiedades ácidas de un material carbonoso se basa en generar grupos oxigenados superficiales a través de un tratamiento de oxidación en fase líquida utilizando agentes oxidantes, proceso denominado funcionalización [10,11]. Entre los agentes oxidantes más empleados se encuentran HNO₃, H₂O₂, H₂SO₄ y KMnO₄. De todos los oxidantes mencionados, el HNO₃ resulta uno de los mejores agentes funcionalizantes, debido a su elevada fuerza ácida, comparable únicamente con el H₂SO₄ que presenta la desventaja de incorporar azufre a la estructura de los carbones [12]. El tratamiento con peróxido de hidrógeno suele ser efectivo pero los niveles de acidez generados en los carbones son muy bajos en comparación a los tratamientos con ácidos, mientras que el empleo de KMnO₄ puede dejar restos de óxidos de manganeso en el seno del catalizador [13].

Las variables operativas que afectan el grado de funcionalización son el tipo de ácido utilizado, la temperatura, la concentración del ácido y el tiempo bajo tratamiento [14].

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el proceso de funcionalización del composito SiO₂-C, caracterizar las propiedades estructurales y ácidas para correlacionarlas con las variables operativas de la funcionalización.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis del composito SiO₂-C

El material de SiO₂-C (SC) utilizado como soporte fue sintetizado con las materias primas y procedimiento según su patente [15]. La fuente de sílice utilizada fue el TEOS (Tetraetil ortosilicato) (SILBOND 40-AKZO); una mezcla parcialmente hidrolizada de monómeros, dímeros, trímeros, polímeros y polisilicatos cíclicos. La resina fenólica usada fue la RL43003 (ATANOR, Argentina).

La gelificación se llevó a cabo a través de la mezcla de 40 g de TEOS y 20 g de RL43003 bajo agitación magnética hasta la formación de una emulsión. Luego, 44 ml de alcohol etílico comercial fueron añadidos gradualmente hasta obtener un líquido color ámbar traslúcido similar a la resina fenólica. El agua necesaria para la gelificación fue provista por el alcohol y la resina. La emulsión fue dispuesta sobre moldes cilíndricos cerrados para que gelifique a temperatura ambiente evitando la evaporación del alcohol y el agua. Luego de 24 h, los moldes fueron abiertos y el gel formado fue separado de sus paredes debido a su contracción provocada por la evaporación del alcohol y el agua. El gel fue aireado a temperatura ambiente durante 24 h y secado luego a 50 °C por otras 24 h. Seguidamente se calentó el gel hasta 180 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C.h⁻¹ produciendo la polimerización de su resina. Luego de haber sido curado, el gel fue introducido en recipientes refractarios cubiertos con desechos carbonosos de petróleo pre-calcinado para provocar una atmosfera reductora y se calcinó durante 3 h en un horno eléctrico a 1550 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C.min⁻¹.

2.2. Funcionalización del composito de SiO₂-C

El composito de SiO₂-C (SC) fue funcionalizado por un tratamiento con ácido nítrico como agente oxidante. Se estudiaron las condiciones operativas de temperatura (80-100°C), tiempo (2-6 h) y concentración del agente oxidante (30-90% en peso) en el proceso de funcionalización.

En cada ensayo se emplearon 50 ml de solución de ácido nítrico por cada 1 gramo de composito SC, mantenidos en reflujo a la temperatura de operación durante el tiempo de funcionalización. Luego, la solución fue filtrada y el sólido fue lavado varias veces con agua destilada hasta pH 7. Finalmente el sólido fue secado en estufa a 100°C durante 24 h. La Tabla 1 indica un resumen de los distintos tratamientos de funcionalización ensayados y la nomenclatura utilizada.

Tabla 1. Condiciones de funcionalización y nomenclatura para los materiales

Material	Condiciones de funcionalización		
	Temperatura (°C)	Concentración de HNO ₃ (%p/p)	Tiempo (h)
SC ₈₀₋₃₀₋₂	80	30	2
SC ₈₀₋₆₀₋₂	80	60	2
SC ₈₀₋₉₀₋₂	80	90	2
SC ₉₀₋₆₀₋₂	90	60	2
SC ₁₀₀₋₆₀₋₂	100	60	2
SC ₁₀₀₋₆₀₋₄	100	60	4
SC ₁₀₀₋₆₀₋₆	100	60	6

2.3. Caracterización

Los composites fueron caracterizados por adsorción-desorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), titulación potenciométrica con n-butilamina y la reacción test de deshidratación de isopropanol (IPA).

La caracterización textural de los materiales se realizó por adsorción-desorción de N₂ utilizando el equipo Micromeritics modelo ASAP-2020. Previo a los ensayos las muestras fueron secadas en estufa a 120°C durante 24 h para eliminar su humedad y fueron desgasificadas in situ. La caracterización textural contempló las medidas de superficie específica, la distribución de tamaño de poros, el volumen total de poros y el volumen total y la superficie específica de los microporos. Las superficies específicas (S_{BET}) fueron calculadas de acuerdo al modelo de isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET). El volumen total de poro (V_t) fue calculado a partir del total de N₂ adsorbido a la presión relativa de 0.99. La superficie de mesoporos (S_{meso}) y el volumen de microporos (V_{micro}) fueron estimados utilizando el método de alta resolución α_s plot, mientras que la superficie de microporos (S_{micro}) fue calculada efectuando la diferencia entre S_{BET} y S_{meso} .

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro de polvos Philips 3020 con un controlador PW 3710 equipado con un tubo sellado para la emisión de radiación del tipo Cu K α filtro de Ni, 40 kV-20 mA. No se utilizó monocromador. Los ensayos fueron realizados entre 5° y 80° con paso de 0.1° y velocidad de 2°.min⁻¹.

Las medidas de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Bruker IFS 66 FT-IT. La muestra se preparó en forma de pastilla de concentración aproximada 1 % p/p en KBr. El rango de medida fue 400-4000 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹.

Para evaluar la titulación potenciométrica, se emplearon 50 mg de muestra sólida suspendidos en 45 ml de acetonitrilo con agitación por 3 h. La titulación se realizó con una solución 0.05 N de *n*-butilamina, a razón de $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La variación del potencial del electrodo fue medida con un pH-metro digital con electrodo de doble función (Instrumentalia S.R.L.).

La reacción de deshidratación de isopropanol (IPA) se realizó en un reactor de flujo continuo entre 200 y 400°C, a presión atmosférica. La alimentación consistió en una corriente de helio al 4.5 % en volumen de IPA, con un caudal de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

La técnica de titulación de Bohem permite obtener la concentración de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, asumiendo que NaHCO_3 neutraliza grupos carboxílicos, Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos y lactónicos y NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos [14]. Se utilizaron 500 mg de muestra con 30 ml de cada una de las siguientes soluciones de base 0.025 M: NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH . Las mezclas preparadas fueron tapadas y agitadas durante 24 h para dar lugar a la reacción entre los grupos ácidos del material carbonoso y la base en consideración. Luego se procedió al filtrado para remover el sólido. Se tomó una alícuota de 10 ml de cada líquido filtrado. Se le añadieron 20 ml de solución 0.025 M de HCl para neutralizar el exceso de base y 30 ml de solución de Na_2CO_3 para asegurar la neutralización completa de HCO_3^- . Estas soluciones fueron desgasificadas por 2 h en flujo continuo de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de Ar para asegurar la eliminación del posible CO_2 disuelto en ellas. Luego, las soluciones fueron tituladas por retroceso empleando una solución de NaOH 0.025 M y fenolftaleína como indicador. Debido a la posibilidad de formación de carbonatos, las soluciones de NaOH 0.025 M fueron preparadas con agua hervida y destilada a partir de la pesada del sólido y luego estandarizadas empleando una solución de biftalato de potasio (patrón primario) al 1 % p/v. La concentración efectiva (c.e.) de NaOH en solución fue 0.0234 M. Esta solución fue utilizada luego para estandarizar la solución de HCl (c.e. = 0.0264 M).

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan las isotermas obtenidas por adsorción-desorción de N_2 del compuesto SC fresco y funcionalizado. Todas las muestras son del tipo mesoporoso presentando isotermas del tipo IV con lazos de histéresis H3 según la clasificación de la IUPAC [16].

Los valores de superficie específica BET, volumen total de poros y características de los poros se muestran en la Tabla 2, indicando la presencia de mesoporos en todos los materiales. En la Tabla 2 se observa que los tratamientos de funcionalización a la menor temperatura, 80°C, provocan un

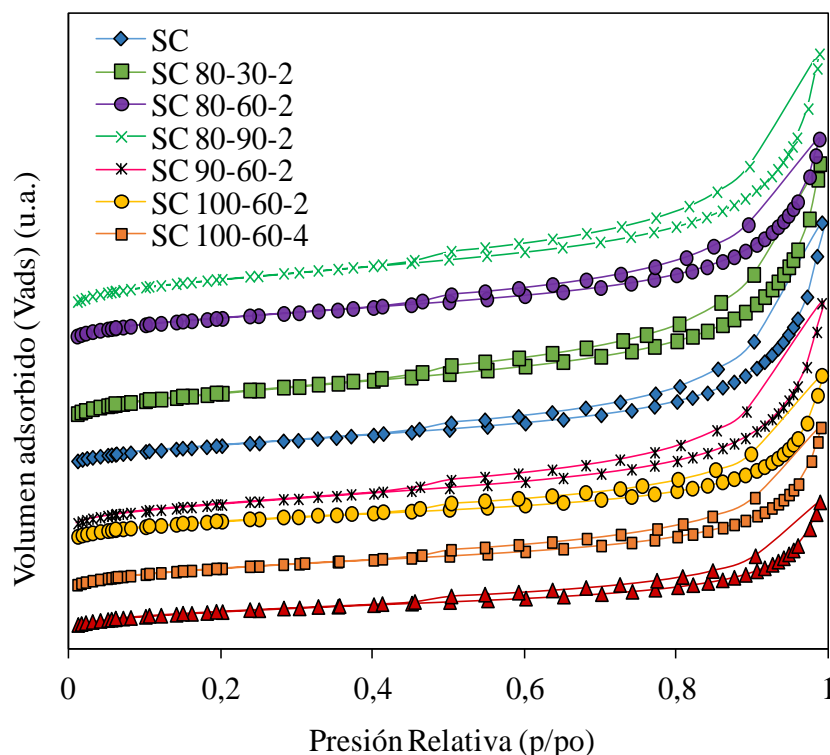


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes SC y funcionalizados

aumento en la superficie BET en el rango de concentración de ácido nítrico de 30 al 90%. Este aumento de BET, acompañado de un aumento en el volumen total de poro, ha sido explicado en bibliografía por la gasificación parcial del carbón provocada por el proceso de oxidación [17]. Por otro lado, al aumentar la temperatura del tratamiento de funcionalización, a 90 y 100°C, se observa una disminución en la superficie BET. Esta disminución en la superficie específica podría deberse a la generación de grupos oxigenados que provocan la destrucción de las paredes y el colapso de los poros [10]. Claramente, en las condiciones estudiadas, el aumento de la temperatura afecta mucho más a la S_{BET} que el aumento de la concentración de HNO_3 .

La Figura 2 muestra los difractogramas de rayos X para las muestras SC fresca y funcionalizadas. El compuesto SC fresco presenta una banda amorfa entre 15 y 30° característica de la sílice amorfa [18,19]. Además de esta banda, se observan picos localizados a 35.7°, 41.4°, 60.0° y 71.9° que corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) de carburo de silicio, SiC (■) (JCPDS 29-118, JCPDS 29-129) [20]. Existe la presencia de un pico amorfizado a 43.7° que correspondería al plano (1 0 0) de la fase hexagonal del carbono grafito (○) [16,17]. Se observó que las muestras funcionalizadas no presentan diferencias en los diagramas de DRX indicando que los tratamientos en ácido nítrico no alteran la estructura del compuesto SC.

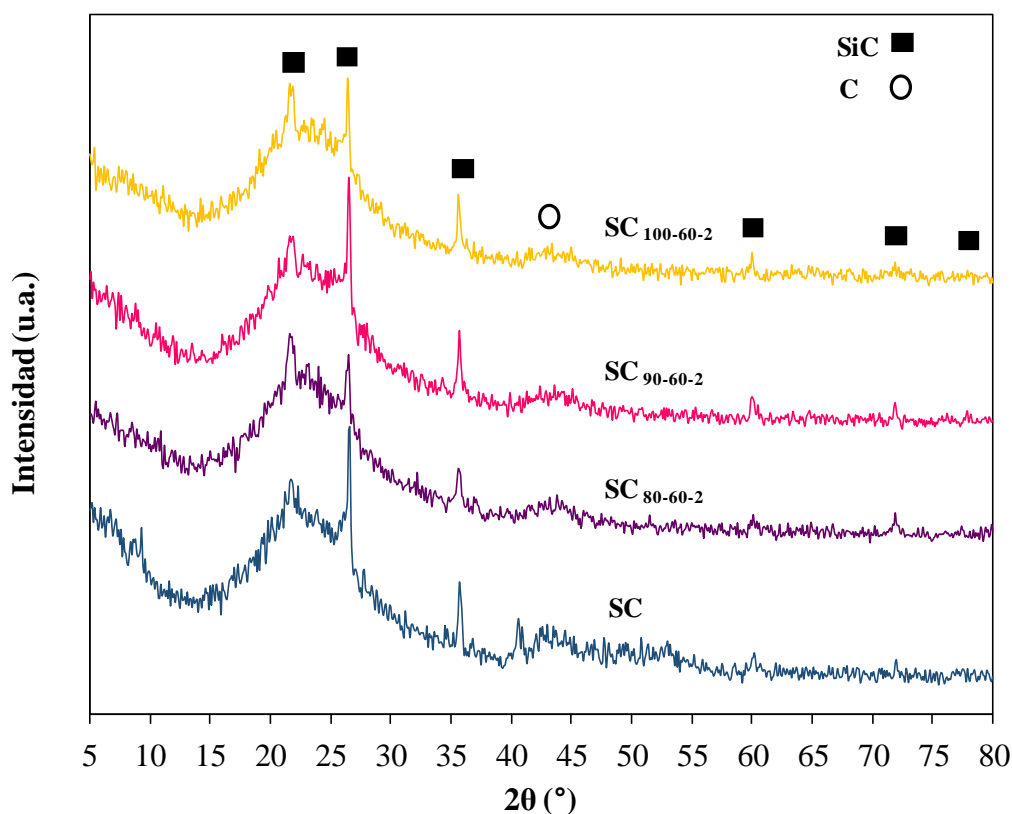
Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes de SC y funcionalizados.

Material	S_{BET}^a	V_p^b	Microporos		Mesoporos	
			S_{micro}^c	V_{micro}^d	S_{meso}^e	V_{meso}^f
SC	208	0.28	54	0.02	154	0.26
SC ₈₀₋₃₀₋₂	285	0.51	90	0.03	195	0.48
SC ₈₀₋₆₀₋₂	290	0.51	90	0.03	200	0.48
SC ₈₀₋₉₀₋₂	301	0.52	93	0.04	208	0.48
SC ₉₀₋₆₀₋₂	245	0.42	70	0.03	175	0.39
SC ₁₀₀₋₆₀₋₂	176	0.30	33	0.01	143	0.29
SC ₁₀₀₋₆₀₋₄	160	0.27	33	0.01	127	0.26
SC ₁₀₀₋₆₀₋₆	152	0.24	32	0.01	120	0.23

^a Superficie específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ^b Volumen total de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)

^c Superficie específica de microporos ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ^d Volumen total de microporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)

^e Superficie específica de mesoporos ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ^f Volumen total de mesoporos ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)

**Figura 2.** Difractograma de rayos X para SC y compositos funcionalizados

Por FTIR se determinaron los grupos funcionales presentes en las muestras SC fresca y compositos funcionalizados (Figura 3). En todas se observa un pico bien definido a 460 cm^{-1} característico de la vibración de la unión Si-O-Si, un pico más pequeño situado alrededor de los 800 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica de la unión Si-O y un pico centrado en 1100 cm^{-1} característico de la vibración asimétrica de la unión Si-O. [21,22]. Las señales a 2340 y 2360 cm^{-1} corresponden al CO_2 atmosférico.

En los compositos funcionalizados se distingue una señal a 1560 cm^{-1} que es asignada a la vibración del grupo C=C [23].

La banda que va desde 3300 a 3600 cm^{-1} y centrado en los 3400 cm^{-1} , correspondería a la vibración de los grupos oxhidrilo, -OH, que pueden corresponder a funciones alcohol y funciones carboxilo [24,25].

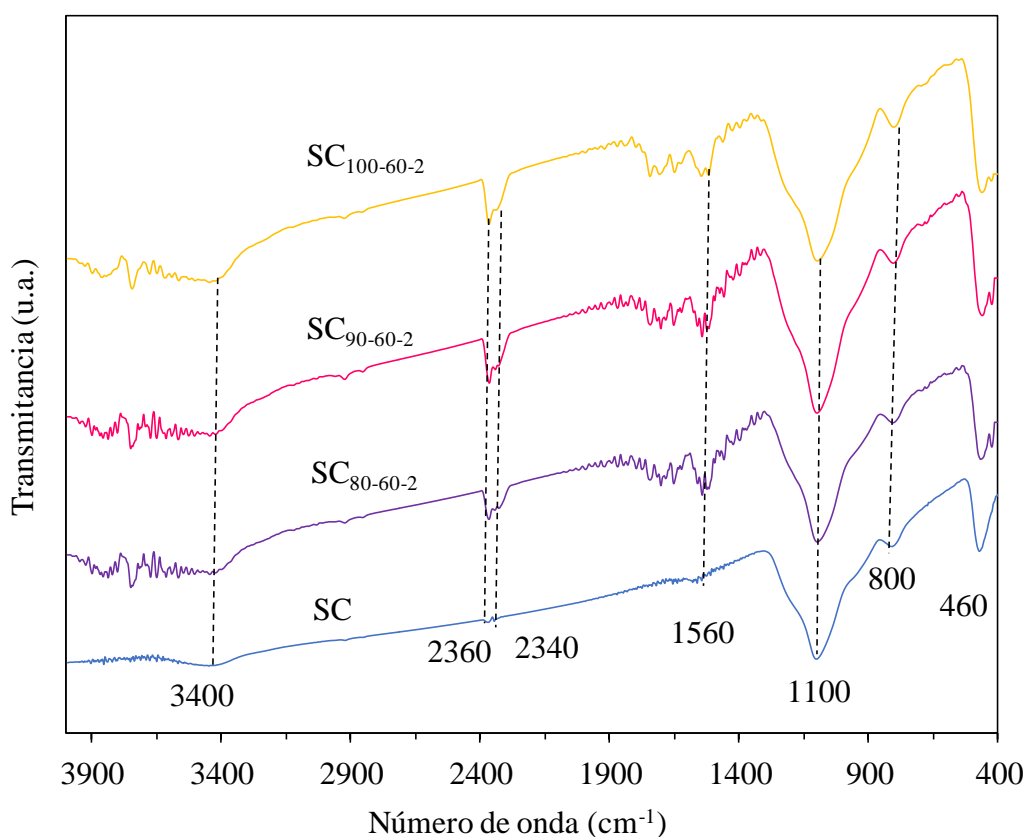


Figura 3. Espectros IR para SC y compositos funcionalizados

Mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina es posible estimar la fuerza y el número de sitios ácidos presentes en un sólido. Se considera que el potencial inicial (E_i) indica la fuerza máxima de los sitios ácidos presentes en el sólido. Por otra parte, los m_{eq} de n-butilamina consumidos, por gramo de muestra, hasta alcanzar el “plateau” de la curva de titulación indican el número total de sitios ácidos (N_s) presentes en los sólidos [26]. Si la curva de titulación

cambia la concavidad, se considera que el punto de inflexión indica la presencia de más de un tipo de sitio ácido [27].

La Figura 4 presenta las curvas de titulación potenciométrica para los compositos SC fresco y funcionalizados. Se observa que todos los compositos funcionalizados poseen mayor fuerza ácida que el composito SC fresco. La forma de las curvas para la muestras tratadas a 80°C (Figura 4 (a)) indican que hay un solo tipo de sitios ácidos. Mientras que, si se observa en la Figura 4 (b), los tratamientos a 100°C generan dos tipos de sitios.

Se observa que cuanto mayor es la concentración de ácido nítrico empleada durante la funcionalización, mayor es la fuerza ácida de los sitios generados.

En la Tabla 3 se resumen los resultados de la técnica de titulación potenciométrica, que permiten comparar los valores crecientes del potencial inicial E_i a medida que aumenta la temperatura y la concentración de ácido.

Tabla 3. Titulación potenciométrica para los soportes SC y funcionalizados

Material	E_i (mV)	Fuerza ácida	N_s (m _{eq} ·g ⁻¹)
SC	12.6	Fuerte	0.18
SC ₈₀₋₃₀₋₂	82.5	Fuerte	0.63
SC ₈₀₋₆₀₋₂	98.1	Fuerte	0.83
SC ₉₀₋₆₀₋₂	157.8	Muy Fuerte	0.89
SC ₁₀₀₋₆₀₋₂	356.1	Muy Fuerte	1.00

Para caracterizar la naturaleza de los sitios ácidos y básicos presentes en los sólidos se empleó una técnica indirecta que consiste en la reacción de descomposición de isopropanol (IPA). Los sitios superficiales son clasificados de acuerdo a su capacidad de deshidratar o deshidrogenar, conduciendo a la formación de propileno, diisopropil éter y agua por deshidratación del IPA, y acetona e hidrógeno por deshidrogenación del IPA.

Cuando los productos de reacción son propileno y diisopropil éter, los sitios son del tipo ácidos y básicos fuertes de Lewis, mientras que si se produce propileno y acetona los sitios son del tipo ácidos débiles de Lewis o básicos fuertes. Si el único producto de reacción es propileno, entonces los sitios son ácidos fuertes de Lewis o Brønsted [28].

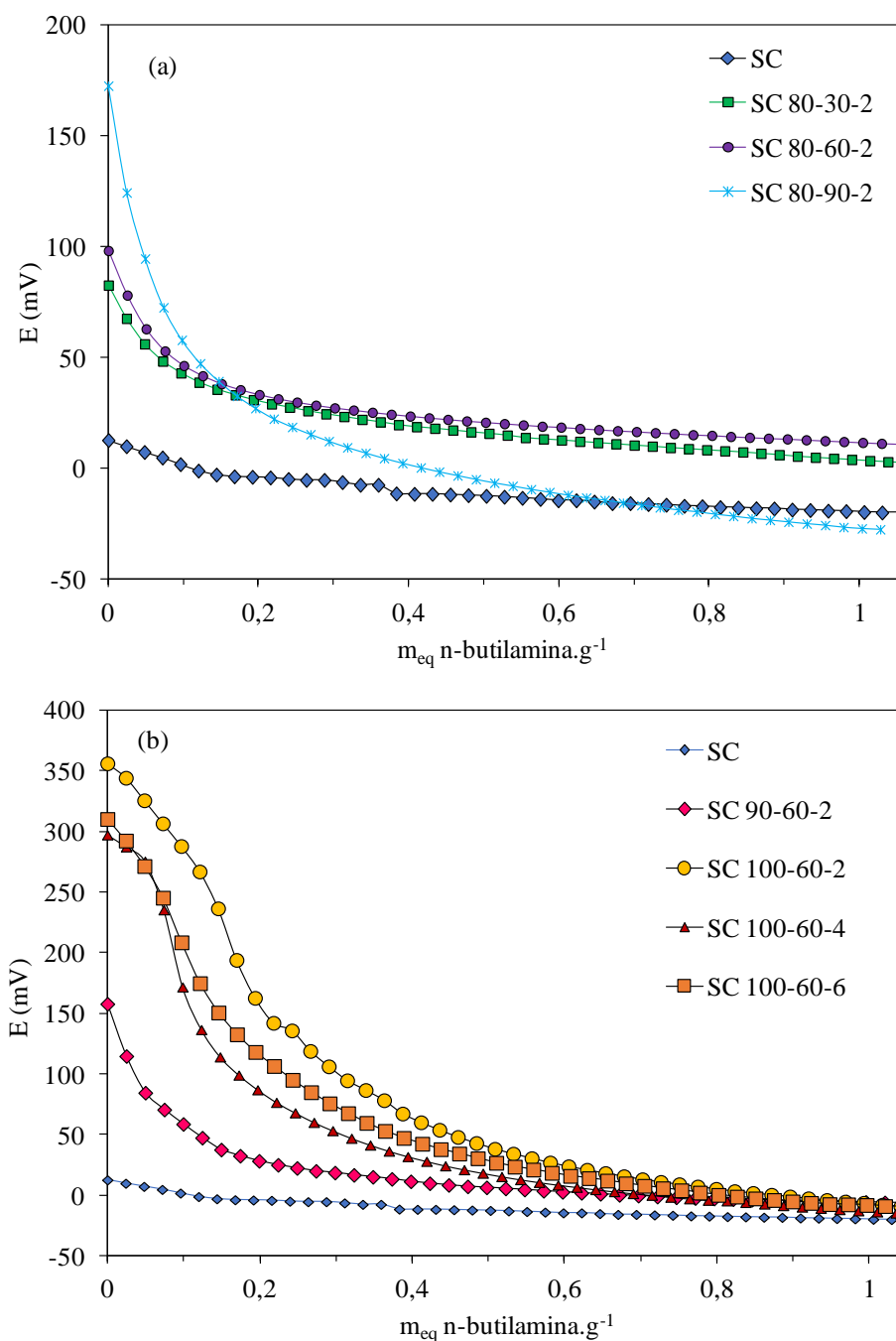


Figura 4. Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina para: (a) SC, SC₈₀₋₃₀₋₂, SC₈₀₋₆₀₋₂ y SC₈₀₋₉₀₋₂ (b) SC, SC₉₀₋₆₀₋₂, SC₁₀₀₋₆₀₋₂, SC₁₀₀₋₆₀₋₄, SC₁₀₀₋₆₀₋₆.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de selectividad a los diferentes productos de reacción obtenidos en la descomposición de IPA en el rango de temperatura de 330 a 380°C. Para comparar la selectividad de los materiales a los diferentes productos de reacción se debe alcanzar el mismo nivel de conversión en todos los ensayos. En este caso, para una conversión de IPA del 14 %, se muestran en la Tabla 4 la composición de los productos de reacción, que fueron

principalmente propileno y en menor proporción acetona. Esto indicaría que los materiales poseen un mayor número de sitios ácidos y una baja contribución de sitios básicos.

Tabla 4. Resultados de la descomposición de isopropanol para los soportes SC y funcionalizados.

Material	Descomposición de isopropanol (IPA)		
	$X_T (\%) = 14 \%$		
	T	$S_{\text{propileno}} (\%)$	$S_{\text{acetona}} (\%)$
SC	360	76	24
SC ₈₀₋₃₀₋₂	350	87	13
SC ₈₀₋₆₀₋₂	330	93	7
SC ₉₀₋₆₀₋₂	340	93	7
SC ₁₀₀₋₆₀₋₂	360	98	2

El aumento de la selectividad a propileno en los materiales funcionalizados indicaría un aumento de sitios ácidos del tipo Lewis o Brønsted.

La mayor acidez total del composito funcionalizado a 80°C se pone en evidencia por la menor temperatura requerida para obtener un 14 % de conversión del IPA. Los compositos funcionalizados a 100°C presentan menor actividad pese a la mayor acidez determinada por titulación con n-butilamina. Esto se explicaría por la pérdida de superficie específica ocurrida por la excesiva oxidación del carbón. Dado que el composito SC₈₀₋₆₀₋₂, presentó la mayor actividad en el test del IPA, y no sufre pérdidas de superficie específica, se lo eligió para la titulación de Bohem.

La Tabla 5 presenta los resultados donde se observa el aumento en el contenido total de grupos superficiales oxigenados, en concordancia con los resultados obtenidos por titulación potenciométrica y reacción IPA. El grupo funcional mayoritario, tanto para el composito fresco SC como para SC₈₀₋₆₀₋₂ es el carboxílico (–COOH), siendo los grupos fenólicos (–COH) y lactónicos (–CO–C=O) los minoritarios. Sin embargo se observa que por el proceso de funcionalización se genera mayor incremento en los grupos lactónicos, lo que le proporcionaría al composito SC₈₀₋₆₀₋₂ un aumento de los sitios ácidos del tipo Lewis.

Tabla 5. Titulación de Bohem para SC y SC₈₀₋₆₀₋₂

Muestra	Grupos Superficiales Oxigenados (mmol.g ⁻¹)			Acidez total (mmol.g ⁻¹)
	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	
	–COOH	–CO–C=O	–COH	
SC	0.220	0.004	0.034	0.258
SC ₈₀₋₆₀₋₂	0.253	0.020	0.043	0.316

4. Conclusiones

La presencia de grupos superficiales oxigenados proporciona acidez superficial con diferencias en su fuerza ácida según sean grupos carboxílicos, lactónicos o fenólicos.

Aumentar la acidez superficial resulta de interés cuando los materiales se utilizan como soportes catalíticos. Aumentar los sitios activos por la presencia de grupos oxigenados favorece la interacción del precursor metálico y el soporte, y son claves en el diseño de catalizadores bifuncionales.

A partir de estos resultados se determinó que el tratamiento de funcionalización del composito sílice-carbón a 80°C durante 2 h utilizando una solución de HNO₃ al 60% en peso, resulta efectivo para proporcionar mayor acidez superficial sin pérdida de superficie específica y con grupos oxigenados superficiales que otorgan acidez tipo Lewis.

Agradecimientos

Este trabajo fue hecho posible gracias a la financiación otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) PIP 611 y Universidad Nacional de La Plata (UNLP, I-175). Los autores agradecen la colaboración del Lic. Pablo Fetsis, Lilian Osiglio y Graciela Valle. Federico Martin Perez agradece la beca otorgada por la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

Referencias

- [1] N. Li, G.W. Huber, *Journal of Catalysis* 270 (2010) 48-59.
- [2] J. Han, S.M. Sen, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, C.T. Maravelias, *Green Chemistry* 16 (2) (2014) 653-661.
- [3] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews* 106 (2006) 4044-4098.
- [4] R. Ravenelle, J. Copeland, W. Kim, J. Crittenden, *ACS Catalysis* 1 (2011) 552-561.
- [5] W. Ketchie, E. Maris, R. Davis, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 3406-3411.
- [6] K. Lehnert, P. Claus, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2543-2546.
- [7] L. Vilcocq, A. Cabiach, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, *Catalysis Communications* 15 (2011) 18-22.
- [8] T. N. Pham, D. Shi, T. Sooknoi, D. E. Resasco, *Journal of Catalysis* 295 (2012) 169-178.
- [9] M. N. Gatti, B. Lombardi, D. Gazzoli, G. F. Santori, F. Pompeo, N. N. Nichio, *Catalysts* 7 (2017) 6.
- [10] N. Mager, N. Meyer, A. F. Léonard, N. Job, M. Devillers, S. Hermans, *Applied Catalysis B Environmental* 148-149 (2014) 424-435.
- [11] S. Kundo et al. *Journal of Physics Chemistry Carbon* 112 (2008) 16869-16878.

- [12] A. H. Van Pelt, O. A. Simakova, S. M. Schimming, J. L. Ewbank, G. S. Foo, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, C. Sievers, *Carbon* 77 (2014) 143-154.
- [13] M. Steimecke, S. Rümmler, M. Bron, *Electrochimica Acta* 163 (2015) 1-8.
- [14] H. P. Bohem. *Carbon* 40 (2002) 145-149.
- [15] B. Lombardi, F. Pompeo, A. N. Scian, N.N. Nichio, *Materials Letters* 106 (2013) 393-395.
- [16] B. Huang, C. H. Bartholomew, B. F. Woodfield, *Microporous and Mesoporous Materials* 184 (2014) 112-121.
- [17] C. Alegre et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7180-7191.
- [18] H. Ding, J. Li, Y. Gao, D. Zhao, D. Shi, G. Mao, S. Liu, X. Tan, *Powder Technology* 284 (2015) 231-236.
- [19] T. Niu, G. L. Liu, Y. Liu, *Applied Catalysis B Environmental* 154-155 (2014) 82-92.
- [20] R. Dong, W. Yang, P. Wu, M. Hussain, Z. Xiu, G. Wu, P. Wang. *Materials Characterization* 103 (2015) 37-41.
- [21] H. R. Li, J. Lin, H.J. Zhang, H.C. Li, L.S. Fu, Q.G. Meng, *Chem. Commun.* 13 (2001) 1212.
- [22] H. Li, J. Yu, F. Liu, H. Zhang, L. Fu, Q. Meng, C. Peng, J. Lin, *New J. Chem.* 28 (2004) 1137.
- [23] M. Rashidi, A. Tavasoli, *Journal of Supercritical Fluids* 98 (2015) 111-118
- [24] G. Viruthagiri, S. Sathya priya, N. Shanmugam, A. Balaji, K. Balamurugan, E. Gopinathan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149 (2015) 468-475.
- [25] X. Wu, L. Song, B. Li, Y. Liu, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 374-379.
- [26] L. Pizzio, M. Blanco. *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 40-47.
- [27] R. Cid, G. Pecchi, *Applied Catalysis* 14 (1985) 15-21.
- [28] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catalysis Letters* 43 (1997) 219-228.